

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-215309

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl. G02B 1/11  
B32B 7/02  
B32B 9/00  
G23C 14/08  
G02B 1/10

(21)Application number : 2002-074033

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 18.03.2002

(72)Inventor : KOBAYASHI TOMIO  
WATANABE SHUJIRO  
ISHIZAKI HARUAKI  
KAGAWA MASAKI  
RI SEIKICHI  
WATANABE TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 2001118463  
2001353265

Priority date : 17.04.2001  
19.11.2001

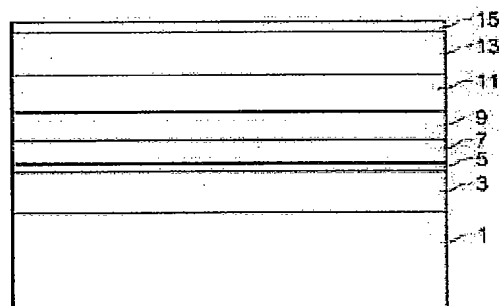
Priority country : JP  
JP

## (54) ANTIREFLECTION FILM AND ANTIREFLECTION LAYER-AFFIXED PLASTIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a colorless antireflection film excellent in productivity and high in transparency, and an antireflection layer-affixed plastic substrate and to provide an antireflection film and an antireflection layer-affixed plastic substrate having moisture-proofing and gas-barrier properties and being excellent in optical characteristics.

SOLUTION: An antireflection film is provided which comprises a hard coat layer formed on a substrate, and a transparent, high-refractive-index oxide layer and a transparent, low-refractive-index oxide layer alternately laminated on the hard coat layer. The transparent, high-refractive-index oxide layer is composed of an Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer formed by a reactive sputtering method. In an antireflection film using a substrate consisting of an organic material, an inorganic, moisture-proofing layer having a refractive index approximate to that of the organic material is formed in contact with one surface of the substrate.



- 1: ベース
- 3: ハードコート層
- 5: 第1スパッタ層
- 7: 第1透明高屈折率酸化物層
- 9: 第1透明低屈折率酸化物層
- 11: 第2透明高屈折率酸化物層
- 13: 第2透明低屈折率酸化物層
- 15: 防汚層

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-215309

(P2003-215309A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	9/00	A 4 F 1 0 0
9/00		C 2 3 C 14/08	N 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		G 0 2 B 1/10	A
G 0 2 B 1/10			Z

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2002-74033(P2002-74033)

(22)出願日 平成14年3月18日(2002.3.18)

(31)優先権主張番号 特願2001-118463(P2001-118463)

(32)優先日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2001-353265(P2001-353265)

(32)優先日 平成13年11月19日(2001.11.19)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 小林 富夫  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 渡邊 周二郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(74)代理人 100110434  
弁理士 佐藤 勝

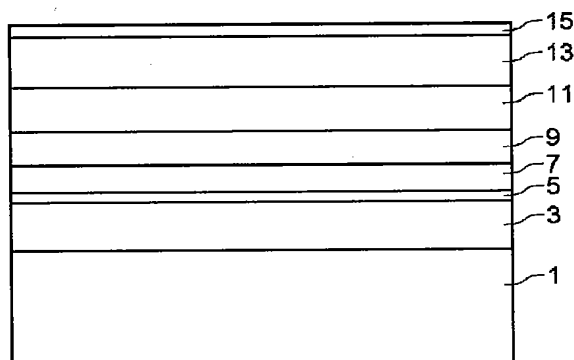
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板

## (57)【要約】

【課題】 生産性に優れた透明度の高い無色の反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板を提供する。また、防湿性やガスバリア性を有し、光学特性にも優れた反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板を提供する。

【解決手段】 基体上にハードコート層が形成され、ハードコート層上に透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層されてなる反射防止フィルムである。透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されている。また、有機材料からなる基体を用いた反射防止フィルムにおいて、基体の一方の面に接して有機材料と近似する屈折率を有する無機防湿層が形成されている。



- 1: ベース
- 3: ハードコート層
- 5: 第1スパッタ層
- 7: 第1透明高屈折率酸化物層
- 9: 第1透明低屈折率酸化物層
- 11: 第2透明高屈折率酸化物層
- 13: 第2透明低屈折率酸化物層
- 15: 防汚層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上にハードコート層が形成され、該ハードコート層上に透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層されてなる反射防止フィルムであって、

少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 前記ハードコート層上に、 $\text{ZrO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{TiO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{SiO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ （但し、 $x=1\sim 2$ 、 $y=0.2\sim 0.6$ ）及び $\text{CrO}_x$ （但し、 $x=0.2\sim 1.5$ ）から選択される少なくとも一種の材料からなる酸化物層が反応性スパッタリング法により形成されてなることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 他の少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ からなる膜と、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SnO}_2$ から選択される少なくとも一種の金属酸化物からなる膜とを有することを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 他の少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SnO}_2$ から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物を主成分として含有し、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 及び $\text{Nb}$ から選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物成分を、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ に換算して5モル%以上、40モル%以下含有する酸化物膜を有することを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 前記酸化物膜が、前記酸化物成分を、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ に換算して10モル%以上、30モル%以下含有することを特徴とする請求項4記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 透明高屈折率酸化物層のうち、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層以外の層の少なくとも一層が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ から選ばれた層で形成されていることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 プラスチック基板上、又はハードコート層を表面に形成したプラスチック基板上に、透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層された反射防止層が形成されてなる反射防止層付きプラスチック基板において、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする反射防止層付きプラスチック基板。

【請求項8】 有機材料からなる基体上に透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層されてな

る反射防止層が形成されてなる反射防止フィルムであって、

少なくとも基体の一方の面に接して上記有機材料と近似する屈折率を有する無機防湿層が形成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項9】 上記無機防湿層は、上記基体と反射防止層の間に形成されていることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項10】 上記基体上にハードコート層が形成され、その上に上記反射防止層が形成されていることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項11】 上記有機材料からなる基体は、有機材料からなるベースフィルムの表面に表面改質層を湿式塗布法により形成してなる構成を有することを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項12】 上記無機防湿層は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_x\text{O}_y$ 、 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ （ただし、 $x$ 、 $y$ はいずれも任意の整数である。）から選ばれる少なくとも1種を主成分とすることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項13】 上記無機防湿層の屈折率が1.4～2.1であることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項14】 上記反射防止層は、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項15】 プラスチック基板上、又はハードコート層を表面に形成したプラスチック基板上に、透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層された反射防止層が形成されてなる反射防止層付きプラスチック基板において、少なくともプラスチック基板の一方の面に接して当該プラスチック基板と近似する屈折率を有する無機防湿層が形成されていることを特徴とする反射防止層付きプラスチック基板。

【請求項16】 上記反射防止層は、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする請求項15記載の反射防止層付きプラスチック基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基体上に透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層を交互に積層してなる反射防止フィルムに関するものであり、さらには、反射防止層を備えた反射防止層付きプラスチック基板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】反射防止（Anti-Reflection、以下略してARという。）フィルムは、CRTやLCD（液晶表示素子）の画面表面に形成されて、外光の映り込みを防止して画面を見やすくしたり、コントラストを上げて画質を向上させたりするために用いられている。さらにARフィルムは、導電層を存在させることにより、帯電防止や電磁遮蔽効果を持たせてホコリの付着防止や環境保全に寄与させることもなされている。

【0003】CRT用途としては、特開平11-218603号公報、特開平9-80205号公報及びH.Ishi 10 kawa et al./thin Solid Films 351 (1999) 212-215の文献等に示されているように、PET（ポリエチレンテレフタレート）ベースの上にハードコート層を形成し、さらにその上に $\text{SiO}_x/\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{SiO}_2$ や $\text{SiO}_x/\text{TiN}_x$ （ $x=0.3\sim 1$ ）/ $\text{SiO}_2$ 等の積層構造のAR層が形成されたものが知られている。

【0004】一方、LCD表面に形成するARフィルムとしては、ベース/ $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ やベース/ $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 等の $\text{TiO}_2$ を用いた透明度の大きな構成が知られている。 20

【0005】ARフィルムを構成する各層はスパッタリングによって成膜されるが、その成膜スピードを考えると、 $\text{TiO}_2$ スパッタ層を用いた構成よりも、 $\text{SiO}_x/\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{SiO}_2$ のようなITOスパッタ層を用いた構成の方が生産性に優れている。フィルム用のスパッタ装置を用いて成膜する場合、スパッタ室においてメインローラに沿って走行するフィルムの走行方向における成膜可能長さ、すなわちカソードを取り付けられる長さは限られており、同一のフィルム走行長さで比較すると、ITOと $\text{TiO}_2$ の成膜速度の比は約3対1程度となる。また、同一のスパッタ電力密度で比較しても、 $\text{TiO}_2$ はITOの1/3から1/6の成膜速度である。これは、ITOの透明性と導電性を両立させる観点からの成膜速度であって、透明性を無視すれば速度の差はさらに大きくなる。 $\text{TiO}_2$ の成膜速度が遅いのは、TiがITOの成分元素であるInやSnに比べてスパッタ率が小さいこと等に大きく依存している。 30

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、ITO膜は $\text{TiO}_2$ 膜よりも生産性に優れているが、ITO膜を用いたARフィルム、例えばベース/ $\text{SiO}_x:4\text{nm}/\text{ITO}:18\text{nm}/\text{SiO}_2:32\text{nm}/\text{ITO}:60\text{nm}/\text{SiO}_2:95\text{nm}$ で構成されるようなARフィルムは、透明であるけれど黄色みがかかっているという欠点を有している。CRT用途においては、AR層が黄色みがかかっている、R/G/Bのカソード電流を黄色みを打消す方向へ調整することにより、AR 50

層の黄色みの影響を受けないようにすることがある程度可能であるが、LCDの場合にはARフィルムに対応させるためにだけ色調整をすることは容易ではない。カラーフィルター他を含めての調整が必要になるからである。このような事情から、成膜速度が遅くても $\text{TiO}_2$ が透明高屈折率材料として用いられているが、このためARフィルムを高価なものとしている。また、LCD用途や有機ELディスプレイ用途においても、表面の帯電防止のために所定の導電性を有することが有用である場合があり、 $\text{TiO}_2$ 層では対応が難しい。

【0007】一方、有機ELディスプレイ等の用途を考えた場合、従来構成のARフィルムでは防湿機能やガスバリア性が不十分であり、例えばガラス基板を併用することが行われている。例えば、上面発光型の有機EL素子は、TFTガラス素子基板上に有機発光層や電極を形成して製造される。すなわち、光反射材料電極層、有機層（バッファ層＋ホール輸送層＋有機発光層を含む）、半透明反射層、透明電極等を順次、TFTガラス素子基板の上に形成した後、ガラス基板をUV硬化接着樹脂層により接着して有機EL素子部分を密封する。その後、ガラス基板の上に粘着層を介して反射防止フィルムを貼り合わせるにより色表示に優れた有機ELディスプレイを完成する。

【0008】しかしながら、有機EL素子部の密封に際し、ガラス基板の接着とARフィルムの接着の2度の接着工程は煩雑であり、製造コストの増加も招く。また、ガラス基板の併用は、薄型化や軽量化の妨げになり、さらには、フレキシブルディスプレイを実現する際にも大きな障害となる。

【0009】本発明は、上記従来技術の問題点に対処してなされたものであり、高速スパッタリングが可能な金属酸化物膜を用いて、生産性に優れた透明度の高い無色の反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板を提供することを目的とする。

【0010】また、本発明は、高速スパッタリングが可能な金属酸化物膜を用いて、導電性を有する透明度の高い無色の反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板を提供することを目的とする。

【0011】さらに、本発明は、防湿性やガスバリア性が付与され、煩雑な接着工程を要することがなく、光学特性にも優れた反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板を提供することを目的とする。 40

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1の発明は、基体上にハードコート層が形成され、該ハードコート層上に透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層されてなる反射防止フィルムであって、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする。

【0013】請求項1の発明においては、透明高屈折率酸化物層として、Nbターゲットを用いた反応性スパッタリング法によりNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成することにより、TiO<sub>2</sub>膜を用いたものと同様に、400～650nmの可視光波長範囲において透明度が高く分光透過率の変化の幅が10%以下とばらつきの小さい無色高透明の反射防止フィルムを得ることができ、かつNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の成膜速度をTiO<sub>2</sub>膜の2～3倍とすることが可能なため、TiO<sub>2</sub>膜を用いたものよりも生産性に優れた安価な反射防止フィルムを得ることができる。

【0014】請求項2の発明は、請求項1の反射防止フィルムにおいて、基体上に形成されるハードコート層上に、ZrO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、TiO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、SiO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（但し、x=1～2、y=0.2～0.6）及びCrO<sub>x</sub>（但し、x=0.2～1.5）から選択される少なくとも一種の材料からなる酸化物層が反応性スパッタリング法により形成されてなることを特徴とする。

【0015】請求項2の発明においては、基体上にハードコート層を設け、その上にZr、Ti、Si、Cr等の金属または合金ターゲットを用いた反応性スパッタリング法によりZrO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、TiO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、SiO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（但し、x=1～2、y=0.2～0.6）及びCrO<sub>x</sub>（但し、x=0.2～1.5）から選択される少なくとも一種の材料からなる酸化物層を形成することにより、ハードコート層との付着力を高めることができ、硬度及び付着強度に優れた信頼性の高い反射防止フィルムを得ることができる。

【0016】請求項3の発明は、請求項1の反射防止フィルムにおいて、他の少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる膜と、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSnO<sub>2</sub>から選択される少なくとも一種の金属酸化物からなる膜とを有することを特徴とする。

【0017】請求項3の発明においては、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる透明高屈折率酸化物層とともに、透明性に優れたNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜と導電性を有するITO膜等のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び／またはSnO<sub>2</sub>からなる膜とを積層してなる透明高屈折率酸化物層を設けることにより、透明性を損なうことなく導電性を付与することが可能となり、帯電防止効果を有する無色高透明な反射防止フィルムを得ることができる。

【0018】請求項4及び5の発明は、請求項1の反射防止フィルムにおいて、他の少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSnO<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物を主成分として含有し、Si、Mg、Al、Zn、Ti及びNbから選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物成分を、SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算して5モル%以上、40モル%以下、より好ましくは10

モル%以上、30モル%以下含有する酸化物膜を有することを特徴とする。

【0019】請求項4及び5の発明においては、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる透明高屈折率酸化物層とともに、Si、Mg、Al、Zn、Ti及びNbから選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物成分の添加によりITO膜における400nm近傍の光線透過率の低下が改善された上記組成の酸化物からなる透明高屈折率酸化物層を設けることにより、透明性を損なうことなく導電性を付与することが可能となり、帯電防止効果を有する無色高透明な反射防止フィルムを得ることができる。

【0020】請求項6の発明は、請求項1の反射防止フィルムにおいて、高屈折率酸化物層のうち、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層以外の層の少なくとも一層がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれた層で形成されていることを特徴とする。

【0021】請求項6の発明においては、少なくとも一つの高屈折率層がNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で形成されており、それ以外の高屈折率層の少なくとも一層がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれた層を含むことにより、高屈折率層の厚い層については高速成膜可能な反応性スパッタによるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層とし、薄い高屈折率層についてはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以外の材料を用いることにより、高速成膜という点においては少し劣勢であるが、スパッタ時のターゲット材料の汎用性について自由度を広げることができる。

【0022】請求項7の発明は、プラスチック基板上、又はハードコート層を表面に形成したプラスチック基板上に、透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層された反射防止層が形成されてなる反射防止層付きプラスチック基板において、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成されたNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層で構成されていることを特徴とする。

【0023】請求項7の発明においては、有機基体としてプラスチック板やハードコート層を上形成したプラスチック板を用いる場合においても、透明高屈折率酸化物層を反応性スパッタリング法により形成されたNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層で構成することにより、フィルム上に形成する場合と同様の作用を有する反射防止層付きプラスチック基板とすることができる。

【0024】請求項8の発明は、有機材料からなる基体上に透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層されてなる反射防止層が形成されてなる反射防止フィルムであって、少なくとも基体の一方の面に接して上記有機材料と近似する屈折率を有する無機防湿層が形成されていることを特徴とする。

【0025】請求項8の発明においては、有機材料からなる基体を用いた反射防止フィルムに対して、無機防湿層を形成することで良好な防湿性、ガスバリア性が付与

され、ガラス基板の併用が不要となる。その結果、これを用いたディスプレイの薄型化、軽量化が実現される。

【0026】請求項9乃至請求項11の発明は、無機防湿層の形成位置や、基体の構成を規定するものである。これらを規定することで、確実に防湿性、ガスバリア性が発揮される。また、基体の構成の規定は、請求項8記載の発明の適用対象となる反射防止フィルムを規定するものであり、かかる規定により薄くて軽量の反射防止フィルムが実現される。

【0027】請求項12の発明は、請求項8の発明において、無機防湿層は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_x\text{O}_y$ 、 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ （ただし、 $x$ 、 $y$ はいずれも任意の整数である。）から選ばれる少なくとも1種を主成分とすることを特徴とする。また、請求項13の発明は、請求項8の発明において、無機防湿層の屈折率が1.4～2.1であることを特徴とする。

【0028】請求項12の発明においては、無機防湿層を構成する材料を規定している。特に、これらの材料から請求項13の発明のように基体有機材料に近い屈折率を有するものを選択して使用すれば、無機防湿層の光学的特性が外光の反射防止の妨げとなることはなく、反射防止層が有する良好な反射防止特性が維持される。

【0029】請求項14の発明は、請求項8の発明において、反射防止層は、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする。

【0030】請求項14の発明においては、上記無機防湿層を形成することの利点に加えて、透明高屈折率酸化物層として、Nbターゲットを用いた反応性スパッタリング法により $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜を形成することにより、 $\text{TiO}_2$ 膜を用いたものと同様に、400～650nmの可視光波長範囲において透明度が高く分光透過率の変化の幅が10%以下とばらつきの小さい無色高透明の反射防止フィルムを得ることができ、かつ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜の成膜速度を $\text{TiO}_2$ 膜の2～3倍とすることが可能なため、 $\text{TiO}_2$ 膜を用いたものよりも生産性に優れた安価な反射防止フィルムを得ることができる。

【0031】請求項15の発明は、プラスチック基板上、又はハードコート層を表面に形成したプラスチック基板上に、透明高屈折率酸化物層と透明低屈折率酸化物層が交互に積層された反射防止層が形成されてなる反射防止層付きプラスチック基板において、少なくともプラスチック基板の一方の面に接して当該プラスチック基板と近似する屈折率を有する無機防湿層が形成されていることを特徴とする。

【0032】請求項15の発明においては、有機基体としてプラスチック板やハードコート層を上形成したプラスチック板を用いる場合においても、無機防湿層を形成することにより、請求項8の発明と同様の作用を有す

る反射防止層付きプラスチック基板とすることができ

る。【0033】請求項16の発明は、請求項15の発明において、反射防止層は、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層が、反応性スパッタリング法により形成された $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 層で構成されていることを特徴とする。

【0034】請求項16の発明においては、上記無機防湿層を形成することの利点に加えて、透明高屈折率酸化物層として、Nbターゲットを用いた反応性スパッタリング法により $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜を形成することにより、 $\text{TiO}_2$ 膜を用いたものと同様に、400～650nmの可視光波長範囲において透明度が高く分光透過率の変化の幅が10%以下とばらつきの小さい無色高透明の反射防止フィルムを得ることができ、かつ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜の成膜速度を $\text{TiO}_2$ 膜の2～3倍とすることが可能なため、 $\text{TiO}_2$ 膜を用いたものよりも生産性に優れた安価な反射防止層付きプラスチック基板を得ることができる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明を適用した反射防止フィルム及び反射防止層付きプラスチック基板について詳細に説明する。

【0036】図1は、本発明を適用したARフィルムの積層構成を示す断面図、図2は、ARフィルムの各酸化物層を連続的に成膜するスパッタ装置を模式的に示す図、図3は、ARフィルムの酸化物層の付着強度を評価するための付着強度試験装置を模式的に示す図、図4は、図3中の荷重をかけるヘッド部の形状を示す平面図である。

【0037】図1において、ARフィルムは、ベース1、ベース1上に形成されるハードコート層3、ハードコート層3上に形成される第1スパッタ層5、第1スパッタ層5上に形成される第1透明高屈折率酸化物層7、第1透明高屈折率酸化物層7上に形成される第1透明低屈折率酸化物層9、第1透明低屈折率酸化物層9上に形成される第2透明高屈折率酸化物層11、第2透明高屈折率酸化物層11に形成される第2透明低屈折率酸化物層13、及び第2透明低屈折率酸化物層13の表面に形成され汚染を防止する防汚層15によって構成されている。

【0038】以上が反射防止フィルムの基本構成であるが、次に、その膜構成例について説明する。第1例では、第1透明高屈折率酸化物層7及び第2透明高屈折率酸化物層11として、反応性スパッタリング法により形成される $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜が用いられる。また、第1スパッタ層5には、 $\text{ZrO}_x$ （但し、 $x=1\sim2$ ）、 $\text{TiO}_x$ （但し、 $x=1\sim2$ ）、 $\text{SiO}_x$ （但し、 $x=1\sim2$ ）、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ （但し、 $x=1\sim2$ 、 $y=0.2\sim0.6$ ）及び $\text{CrO}_x$ （但し、 $x=0.2\sim1.5$ ）から選ばれる少なくとも一種の材料からなる酸化物膜が用いられ、第1及び第2低屈折率酸化物層9、13には、

反応性スパッタリング法により形成される $\text{SiO}_2$ 膜が用いられる。

【0039】上記第1スパッタ層5～第2低屈折率酸化物層13の各スパッタ膜は、ハードコート層3が形成されたベース1上に、例えば図2に示すようなスパッタ装置により成膜される。ベース1としては、PET、TAC（トリアセチルセルロース）、ポリカーボネート等の有機物基体が用いられる。このベース1上に形成されるハードコート層3の材料としては、シリコン系、多官能

10 アクリレート系、ウレタン樹脂系、メラミン樹脂系、エポキシ樹脂系等が挙げられるが、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等の紫外線硬化処理を含むアクリレート系材料が、鉛筆硬度、透明性、クラックの発生し難さ等の総合性能の点で好ましい。

【0040】図2に示すスパッタ装置は、ハードコート層があらかじめ形成されたロール状のフィルム105を繰り出す巻出し室109と、フィルム105上にスパッタリングを行うスパッタ室101と、フィルム105を巻き取る巻取り室110が連続して設けられている。スパッタ室101には、フィルム105を巻き付けて矢印

20 方向に走行させるメインローラ103が設置され、メインローラ103の周囲に一定の距離をおいて、ターゲットを載置したカソード107が複数設置されている。この構成において、各カソード107表面に酸素ガス雰囲気

【0041】このようなスパッタ装置により、ベース1のハードコート層3上に、 $\text{ZrO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{TiO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{SiO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ （但し、 $x=1\sim 2$ 、 $y=0.2\sim 0.6$ ）及び $\text{CrO}_x$ （但し、 $x=0.2\sim 1.5$ ）から選ばれる少なくとも一種の材料からなる第1スパッタ層5が最初に形成される。第1スパッタ層5がこのような金属亜酸化物によって構成されることにより、ハードコートへの付着強度を大きくすることが可能となる。例えば、ターゲット材料として、Zr、Ti、Si、Crの酸素との親和力の大きい高融点金属を用いて、酸素を50体積%含むAr雰囲気中でスパッタ成膜すると、これらの金属が一部酸化されて上述したような金属亜酸化物となるときに、ハードコート材料の有機分子を構成する酸素とも結合してハードコートとの間に強固な付着層を形成することができる。一方、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の酸化物材料をターゲットとしてスパッタ成膜する場合には、ハードコートとの付着強度は弱い。

【0042】図3は、ハードコートとの付着強度を調べるために用いた付着強度試験装置を示すもので、第1スパッタ層5、第1透明高屈折率酸化物層7、第1透明低屈折率酸化物層9、第2透明高屈折率酸化物層11、第

2透明低屈折率酸化物層13、及び防汚層15を形成したフィルム201上に2kgの負荷203をかけたヘッド205をエチルアルコールを含浸させた例えば4枚重ねのガーゼ207を介して押し付け、10cmの距離を矢印方向に往復させて、フィルム201におけるスパッタ膜の付着強度の評価を行う。ここで、ヘッド205は断面が楕円形状（長径23.3mm、短径10mm）であり、平面が図4に示すように直径23.3mmの円形状で、実際の接触面（図中点線で示す。）の直径が約17mm、接触面積が約 $2.3\text{cm}^2$ である。この付着強度試験装置を用いて、フィルム201に剥がれが生じるまでのヘッド205の往復回数を測定したところ、上記Zr、Ti、Si、Crの金属ターゲットを用いて金属亜酸化物からなる第1スパッタ層5を形成した場合は、30～50回以上の往復テストに無傷であったが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の酸化物ターゲットを用いて第1スパッタ層5を形成した場合は、5回以下の往復で剥離を生じた。なお、Zr、Ti、Si、Crの中では、Siが低屈折率酸化物層の $\text{SiO}_2$ にも常時使用するものであるため使いやすい材料である。

【0043】第1スパッタ層5の上には第1透明高屈折率酸化物層7として $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜が成膜され、ついで第1低屈折率酸化物層9として $\text{SiO}_2$ 膜が成膜された後、第2透明高屈折率酸化物層11、第2低屈折率酸化物層13として、再び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜、 $\text{SiO}_2$ 膜が成膜される。最後に、表面に適宜汚染を防止する防汚層15がコーティングされてARフィルムが作成される。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜及び $\text{SiO}_2$ 膜は、反応性スパッタリング法により、例えばNb、Siの金属ターゲットを用いて酸素を50体積%含むAr雰囲気中でスパッタリングすることにより成膜される。

【0044】図5は、60nm膜厚の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜について分光透過率特性を曲線aにて示すもので、比較のため同じ膜厚の $\text{TiO}_2$ の分光透過率特性を曲線bで、ITO（83モル% $\text{In}_2\text{O}_3$ —17モル% $\text{SnO}_2$ ）膜の分光透過率特性を曲線cで示している。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜及び $\text{TiO}_2$ 膜はNbまたはTiの金属ターゲットを用い、ITO膜は83モル% $\text{In}_2\text{O}_3$ —17モル% $\text{SnO}_2$ 組成の酸化物ターゲットを用いて成膜しており、それぞれのスパッタ条件は次の通りである。

【0045】Nb及びTiターゲット使用時のスパッタ条件

雰囲気ガス：Ar—50体積% $\text{O}_2$

電力密度： $6\text{W}/\text{cm}^2$

基板：ハードコート付PETベース

【0046】ITOターゲット使用時のスパッタ条件

雰囲気ガス：Ar—10体積% $\text{O}_2$

電力密度： $3.6\text{W}/\text{cm}^2$

基板：ハードコート付PETベース

【0047】図5から明らかなように、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜は

400nmの低波長域での光線透過率も高く、 $\text{TiO}_2$ 膜と同様に広い波長範囲において高い透明性を有する。一方、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜は、 $\text{TiO}_2$ 膜の2～3倍の成膜速度で成膜することが可能であり、少なくとも一つの透明高屈折率酸化物層に $\text{TiO}_2$ 膜の代わりに $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜を用いることにより、高透明で無色のARフィルムを低コストで作成することができる。

【0048】上記の説明からも明らかなように、第1例の膜構成においては、ハードコート層上に成膜する第1スパッタ層として金属亜酸化物膜を用い、透明高屈折率酸化物層として少なくとも一つに $\text{TiO}_2$ 膜の代わりに $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜を用いることにより、安価でベースとの付着性に優れた無色高透明のARフィルムを得ることができる。

【0049】次に、膜構成の第2例について説明する。なお、第1例と共通する部分について重複する説明は省略する。第1例と比較して、本例では、広波長範囲において無色高透明でありながら最適な比抵抗を付与するために、第1透明高屈折率酸化物層7または第2透明高屈折率酸化物層11の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜に薄いITO膜を積層させている。

【0050】ITO膜は低波長域で透過率が低く黄色みを帯びる欠点があるが、 $1 \times 10^4 \Omega/\square$  (オーム・パー・スクエア) 程度の導電性付与が適している場合には5nm程度の厚さで良く、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜に5nm厚程度の薄いITO膜を積層させても、ITO膜による影響は小さいため、可視光波長域における分光透過率はほぼ平坦となる。

【0051】したがって、本例においては、透明高屈折率酸化物層として $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜に加えて薄いITO膜を積層させることにより、帯電防止効果を有しLCD及び有機ELディスプレイ用途に好適な、安価で信頼性の高い無色高透明のARフィルムを得ることができる。

【0052】次に、膜構成の第3例について説明する。第3例は、第2例と同様に、導電性を有する無色高透明タイプを示すもので、第1例と比較して、第1透明高屈折率酸化物層7及び第2透明高屈折率酸化物層11のいずれか一方（例えば第2透明高屈折率酸化物層11）に $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜を用い、他方（例えば第1透明高屈折率酸化物層7）に、 $\text{In}_2\text{O}_3$ またはITOを主成分とし、Si、Mg、Al、Zn、Ti及びNbのうちのいずれか1種以上の元素の酸化物を、 $\text{SiO}_2$ 、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ZnO、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ に換算して5～40モル%、より好ましくは10～30モル%の範囲で含有する酸化物膜を用いている。

【0053】図6及び図7は、図5と同様に60nm膜厚の上記組成の酸化物膜の分光透過率特性を曲線d～iにて示すもので、各酸化物膜の組成は、d：73モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 27モル% ZnO、e：78モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 12モル%  $\text{SnO}_2$  - 5モル% ZnO - 5モル%

$\text{SiO}_2$ 、f：70モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 10モル%  $\text{SnO}_2$  - 20モル%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、g：78モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 12モル%  $\text{SnO}_2$  - 10モル% MgO、h：80モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 12モル%  $\text{SnO}_2$  - 8モル%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、i：75モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 12モル%  $\text{SnO}_2$  - 7モル% MgO - 6モル%  $\text{TiO}_2$  である。また、これらの酸化物膜の成膜はそれぞれ対応する組成の酸化物ターゲットを用いて行っており、スパッタ条件は次の通りである。

【0054】雰囲気ガス：Ar - 10体積%  $\text{O}_2$

電力密度：3.6W/cm<sup>2</sup>

基板：ハードコート付PETベース

【0055】図6及び図7から明らかなように、 $\text{In}_2\text{O}_3$ やITOにZnO、 $\text{SiO}_2$ 、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等を添加した酸化物膜では、ITOより400nmの低波長側における透過率が約10%程度以上大きくなっている。これらの酸化物膜において添加成分として用いられる $\text{SiO}_2$ 、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ZnO、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ は、それ自体低波長側の光線透過率が高く、かつ $\text{In}_2\text{O}_3$ や $\text{SnO}_2$ と混合融解したときにガラス化しやすく、ガラス組織ネットワークを形成しやすい酸化物（例えば、 $\text{SiO}_2$ はSi同士の結合を介してのガラス網目形成酸化物の代表である。）であり、これを $\text{In}_2\text{O}_3$ またはITOに添加することにより、 $\text{In}_2\text{O}_3$ またはITOのみからなるものよりも低波長側の透過率を高めることができるものである。したがって、これらの酸化物膜は、ITO膜と同程度の成膜速度を維持しながらITO膜の黄色みを消すことが可能であり、そのためには、 $\text{In}_2\text{O}_3$ やITOを基本材料とした酸化物膜中の $\text{SiO}_2$ 、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ZnO、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等に換算した酸化物の含有量を合計で5モル%以上40モル%以下とすることが望ましい。5モル%以下では低波長域での透過率改善効果が少なく、40モル%以上では $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SnO}_2$ の比率が小さくなり過ぎてスパッタ成膜速度が大きいという利点が得られなくなってしまう。さらに、スパッタ成膜速度と低波長域での透過率特性の両立の観点から、10モル%以上30モル%以下がより好ましい。

【0056】さらにまた、例えば73モル%  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 27モル% ZnOの酸化物組成は、ITOと同等レベルすなわち300～500μΩ・cm程度の比抵抗を有する膜を形成することができ、ARフィルムに導電性を付与することができる。すなわち、添加するZnO、 $\text{SiO}_2$ 、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等の種類と量を上記含有量範囲において調整することにより、酸化物膜の比抵抗を種々選択することができ、帯電防止に必要な種々の導電性を付与することができる。

【0057】これらの酸化物膜を成膜するにあたっては、酸化物ターゲットを用いても、金属ターゲットを用

10

20

30

40

50



いてもよい。酸化物ターゲットとしては、目的のスパッタ膜の組成に応じてそれぞれの酸化物材料を混合し、型プレスし、酸素濃度を調整した雰囲気中で焼結したものをを用いることができる。金属ターゲットとしては、目的のスパッタ膜の組成に対応した金属組成の合金が用いられる。金属ターゲットの場合には、スパッタ時に50%酸素-50%Ar流量比のガスを用いるのが好ましく、酸化物ターゲットの場合には、酸素量を30%以下、特に10%程度とすることが好ましい。

【0058】さらにまた、これらの酸化物膜には、SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等に加えて、ごく微量のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の透明酸化物が添加されていることもよい。

【0059】上記の説明からも明らかなように、上記各膜構成例においては、透明高屈折率酸化物層として一部にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やITOにZnO、SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等を添加した酸化物膜を用い、他に部分にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を用いることにより、安価で帯電防止効果を有する信頼性の高い無色高透明なARフィルムを得ることができる。

【0060】なお、上記第1例～第3例では、ハードコート層を形成したPETベース上に形成する場合の膜構成を中心に説明したが、上記各層は、より透過率を高める目的や偏光を扱う観点から、TAC（トリアセチルセルロース）ベース上や、ハードコート層を設けたTACベース上に形成しても、またポリカーボネート等のフィルム上や、ガラスやアクリル板の上に形成してもよいことはいうまでもない。また、上記ARフィルムは、ベースの裏に粘着剤を塗布して反射防止を施したい面に貼り付けて使用する場合に好適な形態であるが、これ以外にも、透明アクリル板の裏表にAR酸化物層を形成して使用するなど種々の形態に適用することができる。

【0061】さらにまた、第1例～第3例において、高屈折率酸化物層として形成されるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜には、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO等のスパッタ条件の選択によりNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>よりスパッタ速度を大きくすることができる材料が微量添加されていることもよい。

【0062】さらにまた、第1例～第3例において、少なくとも一つの高屈折率酸化物層がNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で形成されており、それ以外の高屈折率層が、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれた層を含んでいてもよい。

【0063】次に、本発明の2番目の特徴点である無機防湿層について説明する。例えば、有機ELディスプレイの場合、水分やガス等によって有機EL素子の性能に劣化が生ずる虞れがある。このようなディスプレイにおいて、特に本発明の無機防湿層が有効になる。

【0064】有機ELディスプレイは、図8に示すよう

に、TFTガラス素子基板21上に画素に対応して有機発光層パターン22及び透明電極パターン23を形成してなるものであり、各有機発光層パターン22を選択的に駆動し発光させることにより、任意の画像表示が行われる。

【0065】図9は、上記有機ELディスプレイの断面構造を示すものである。この有機ELディスプレイは上面発光型であり、TFTガラス素子基板21上には、上記有機発光層パターン22及び透明電極パターン23の他、光反射材料電極層24や半透明反射層25が形成されている。

【0066】有機発光層パターン22は、正孔輸送層、電荷輸送層、発光層、バッファ層等を含み、これらを所定の順序で積層することにより形成され、各画素に対応してパターンニングされている。

【0067】有機発光層パターン22のうち、正孔輸送層は、アノードラインから注入された正孔を発光層まで輸送するという役割を果たすものである。この正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、公知のものがいづれも使用可能であり、例えばベンジン、スチルルアミン、トリフェニルアミン、ポルフィリン、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、フェニレンジアミン、アリールアミン、オキサゾール、アントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、またはこれらの誘導体、並びにポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、アニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマー、オリゴマー、ポリマー等が使用可能である。具体的化合物としては、 $\alpha$ -ナフチルフェニルジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアン、4,4,4-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N,N,N,N-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N,N,N,N-テトラフェニル4,4-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2,2-チエニルピロール)等を例示することができるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0068】発光層に用いられる材料は、電圧印加時に陽極側から正孔を、また陰極側から電子を注入できること、注入された電荷、すなわち正孔及び電子を移動させ、これら正孔と電子が再結合できる場を提供できること、発光効率が高いこと、等の条件を満たしていれば如何なるものであってもよく、例えば低分子蛍光色素、蛍光性の高分子、金属錯体等の有機材料等が挙げられる。このような材料としては、具体的には、アントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビ

ス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体、トリ（ジベンゾイルメチル）フェナントロリンユーロピウム錯体、ジトルイルビニルピフェニル、 $\alpha$ -ナフチルフェニルジアミン等を挙げることができる。

【0069】電荷輸送層は、カソードラインから注入された電子を発光層まで輸送するものである。電荷輸送層に使用可能な電荷輸送材料としては、キノリン、ペリレン、ビススチリル、ピラジン、またはこれらの誘導体を挙げることができる。具体的化合物としては、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、アントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、（8-キノリノラト）アルミニウム錯体、またはこれらの誘導体等を例示することができる。

【0070】上面発光型の有機ELディスプレイの場合、通常、図10に示すように、光反射材料電極層24、有機発光層パターン22（バッファ層+ホール輸送層+有機発光層を含む）、半透明反射層25、透明電極パターン23等を順次、TFTガラス素子基板21の上に形成した後、前面パネルとなるガラス基板26をUV硬化接着樹脂層27等により接着して有機EL素子部分を密封する。その後、ガラス基板26の上に粘着層27を介して反射防止フィルム28を貼り合わせることでより色表示に優れた有機ELディスプレイを完成する。

【0071】しかしながら、上記ガラス基板26を用いた場合、ディスプレイの薄型化や軽量化が難しい。そこで、本発明では、図11に示すように、無機防湿層を有する反射防止フィルム29をガラス基板26を介することなくUV硬化接着樹脂層27等により接着する。

【0072】上記用途の反射防止フィルム29においては、無機防湿層を設けることが必要であり、その構成例を図12に示す。この反射防止フィルム29では、ポリエチレンテレフタレート（PET）やトリアセチルセルロース（TAC）等で構成される有機ベース基板30の上に、無機防湿層31、反射防止層32及び防汚層33が順次積層形成されている。勿論、これに限らず、例えば無機防湿層31が有機ベース基板30の反射防止層32が形成される面とは反対側の面に形成されていてもよい。

【0073】無機防湿層31を構成する無機材料は、防湿性やガスバリア性に優れることが必要であり、光学特性の観点から有機ベース基板と近似する屈折率を有することが好ましい。したがって、無機防湿層31の構成材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_x\text{O}_y$ 、 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ （ただし、 $x$ 、 $y$ はいずれも任意の整数である。）等を例示することができる。これらの1種、または2種以上を主成分として無機防湿層31を形成すればよい。

【0074】また、特に、屈折率に関して言えば、上述

の有機ベース基板の屈折率が1.4~1.5であることから、無機防湿層31の屈折率も1.4~2.5の範囲であることが好ましい。無機防湿層31の屈折率が上記範囲を越えて大きくなると、界面での反射が問題になる。無機防湿層31の屈折率は、上記範囲内でなるべく小さいことが好ましく、かかる観点から $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ が好適である。

【0075】上記反射防止性能と防湿性能を併せ持たせた反射防止フィルムは、上面発光型以外の有機ELディスプレイにおいても有用である。例えば、下面発光型の有機ELディスプレイの場合、図13に示すように有機ベース基板41の上にストライプ状の透明電極42を形成し、図14に示すように、その上に所定の間隔で有機発光層パターン43を形成する。さらに、図15に示すように、有機発光層パターン43上に重なるように上記透明電極42と直交する光反射材料電極層44を形成する。その後、図16に示すように、有機ベース基板41とは反対側を封止膜45でカバーすると同時にUV硬化樹脂46で接着する（月刊ディスプレイ2001年7月 Vol.17 No.7 11~15 参照）。

【0076】このような構造において、上記無機防湿層と反射防止層を併せ持った反射防止フィルムを単なる有機ベース基板に代わって上記有機ベース基板41として用いることにより、表面に形成された反射防止層の効果により反射光の色の影響を受けることが少なく、色再現性に優れた見やすい画面を実現することができる。

【0077】また、上述の無機防湿層付き反射防止フィルム（ARフィルム）は、防湿性、ガスバリア性、光学特性に優れるばかりでなく、例えば反射防止層と有機物樹脂によるハードコート層との間に反射防止層より何倍も厚い無機防湿層を有しているため、表面の鉛筆硬度が高く（4H~5H）、ディスプレイの耐傷性保護性能においても優れている。

【0078】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的実施例について説明する。

【0079】実施例1

本発明の反射防止フィルムの膜構成のうち第1例に相当する実施例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 188  $\mu\text{m}$  /  
 ハードコート層 6  $\mu\text{m}$  /  
 $\text{SiO}_x$  層 4 nm /  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  層 15 nm /  
 $\text{SiO}_2$  層 28 nm /  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  層 112 nm /  
 $\text{SiO}_2$  層 85 nm /  
 防汚層 5 nm

【0080】上記構成において、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  層のスパッタリングは、デュアルマグネトロン方式のカソードにて

2本のNbターゲット間に40KHzの交流を印加して、Ar：酸素ガスの体積比1：1、ガス圧0.1Paで実施した。このスパッタ条件で、TiO<sub>2</sub>層の成膜に比べて2.2倍の成膜速度を実現することができた。

【0081】また、SiO<sub>x</sub>層の成膜は、全光線透過率の減少量を0.5～2.5%に保つようにAr：酸素ガスの体積比1：1を中心的な比としてコントロールしながらスパッタリングを実施した。このとき、SiO<sub>x</sub>のxの値は、分析によると0.5以上から2.0未満の範囲が可能であるが、1.0から1.8の範囲がより好ましい。このようなSiO<sub>x</sub>層を形成しない場合には、図3に示す付着強度試験において剥がれが発生し、必要な付着強度が得られないことが判明した。

【0082】また、SiO<sub>2</sub>層は、スパッタ条件としてAr：酸素ガスの体積比を1：1とし、同様にデュアルマグネトロン方式のカソードにて成膜した。さらにまた、本実施例においては、PETフィルムのベース上に紫外線硬化型樹脂を用いてハードコート層を6μmの厚さで形成した。ハードコートのないときは、鉛筆硬度1Hの硬度であったが、ハードコートの形成により鉛筆硬度3Hの硬度を実現することができた。

【0083】ここで、本実施例に対して従来例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 188μm/  
ハードコート層 6μm/  
SiO<sub>x</sub>層 4nm/  
ITO(83モル%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—17モル%SnO<sub>2</sub>組成)層 21nm/  
SiO<sub>2</sub>層 32nm/  
ITO層 60nm/  
SiO<sub>2</sub>層 95nm/  
防汚層 5nm

【0084】実施例1と従来例のそれぞれのARフィルムの分光透過率を図17に、分光反射率を図18に示す。なお、図17及び図18は、分光透過率及び分光反射率を微小なゆらぎを平均化した曲線にて簡便に示すもので、実施例1を一点鎖線で、従来例を実線で示している。図17から明らかなように、実施例1のARフィルムは、従来例のものと比較して、400nmの光学波長において約16%の透過率改善が認められた。これは、ITO層とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層との波長に対する光吸収特性の違いによるものである。一方、図18から明らかなように、実施例1の500～600nmの波長範囲における分光反射率は、従来例とほとんど変わらない値を得ることができた。

【0085】上述したように、本実施例においては、硬度及び傷つき耐久性を確保するためにPETベース上にハードコート層を形成し、ハードコート層へのARスパッタ膜の付着強度を十分に保つためにSiO<sub>x</sub>層を形成し、可視光波長領域における光透過率曲線を平坦にする

ために高屈折率酸化物層として、TiO<sub>2</sub>の成膜速度よりも2倍以上の速度で成膜が可能なNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成することにより、生産性及び信頼性に優れた無色高透明のARフィルムを得ることができた。

#### 【0086】実施例2

本発明の反射防止フィルムの膜構成の第2例に相当する実施例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 188μm/  
ハードコート層 6μm/  
SiO<sub>x</sub>層 4nm/  
ITO層 4nm/  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層 12nm/  
SiO<sub>2</sub>層 28nm/  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層 112nm/  
SiO<sub>2</sub>層 85nm/  
防汚層 5nm

【0087】上記構成において、ITO層以外は実施例1と同様にして形成したが、ITO層は、ITOターゲットを用いて、Ar：O<sub>2</sub>の体積比9：1のガス雰囲気中で成膜した。その結果、400nm波長における透過率は、実施例1のものに比べて1%程度低下したが、導電性として $1 \times 10^{-4} \Omega/\square$ の値を得ることができ、導電性の付与が可視光波長領域での透過率特性の平坦性を損なうことなく可能であった。これにより、生産性及び信頼性に優れた無色高透明の導電性を有するARフィルムを得ることができた。

【0088】なお、実施例1及び実施例2ともに図2に示すスパッタ装置にてARフィルムを成膜することができるが、実施例2の場合には、図2において5基のカソード107のうち1基目の部分をフィルム走行方向において短い寸法のカソード2基と入れ替えて、合計6基のカソード107とすることにより、1回のフィルムパスで6層のスパッタ膜を成膜することができる。1層目のSiO<sub>x</sub>膜及び2層目のITO膜は共に4nm程度の薄い層なので、寸法の短いカソードを用いても成膜は可能である。

#### 【0089】実施例3

本発明の反射防止フィルムの膜構成の第3例に相当する実施例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 188μm/  
ハードコート層 6μm/  
SiO<sub>x</sub>層 4nm/  
73モル%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—27モル%ZnO組成の層 18nm/  
SiO<sub>2</sub>層 28nm/  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層 112nm/  
SiO<sub>2</sub>層 85nm/  
防汚層 5nm

【0090】上記構成において、73モル%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—27モル%ZnO組成の層は酸化物ターゲットを用

い、 $Ar:O_2$ の体積比9:1のガス雰囲気中で成膜した。成膜速度もITO膜の場合とほぼ同等にすることができた。その他は実施例1と同様にしてARフィルムを作成した。

【0091】実施例3の分光透過率を図19に、分光反射率を図20にそれぞれ二点鎖線で示す。図中、比較のため図19、20に従来例として示したものを実線で示す。図19から明らかなように、実施例3のARフィルムは、高屈折率酸化物層をすべてITOで形成した従来例と比較して、400nmの光学波長において約15%の透過率の改善が見られ、400~650nmの波長範囲における分光透過率のばらつき幅は5%程度と大幅に縮小した。一方、図20から明らかなように、実施例3の500~600nmの波長範囲における分光反射率は、従来例とほとんど同等の値を得ることができた。また、導電性についても、920Ω/□の値を得た。

【0092】上述したように、本実施例においては、薄い高屈折率酸化物層に73モル%  $In_2O_3$  - 27モル%  $ZnO$ のような導電率の高い材料を用い、厚い高屈折率酸化物層にはより透明性に優れている $Nb_2O_5$ 層を用いることにより、スパッタ膜構成として5層のままで導電性、高透明性及び高信頼性を有する安価なARフィルムを得ることができた。

#### 【0093】実施例4

本発明の反射防止フィルムの膜構成の第3例に相当する他の実施例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 75μm/  
ハードコート層 6μm/  
 $SiO_x$ 層 5nm/  
78モル%  $In_2O_3$  - 12モル%  $SnO_2$  - 10モル%  $MgO$ 組成の層 18nm/  
 $SiO_2$ 層 20nm/  
 $Nb_2O_5$ 層 83nm/  
 $SiO_2$ 層 85nm/  
防汚層 5nm

【0094】また、この実施例に対する従来例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 75μm/  
ハードコート層 6μm/  
 $SiO_x$ 層 5nm/  
ITO層 15nm/  
 $SiO_2$ 層 20nm/  
ITO層 98nm/  
 $SiO_2$ 層 85nm/  
防汚層 5nm

【0095】実施例4においては、上記構成の従来例に比べて、500~600nmの波長範囲における分光反射率は同等であったが、400nmの低波長側における光線透過率は12%向上した。

【0096】なお、第3例に相当する実施例では、高屈折率酸化物層に同一材料を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば一つの透明高屈折率酸化物層のうちほぼ上半分の厚さを78モル%  $In_2O_3$  - 12モル%  $SnO_2$  - 10モル%  $MgO$ 組成の酸化物膜とし、下半分の厚さを75モル%  $In_2O_3$  - 12モル%  $SnO_2$  - 7モル%  $MgO$  - 6モル%  $TiO_2$ 組成の酸化物膜とすることも可能である。この場合には、実施例2の場合と同様に図2におけるカソード107を6基とすることで対応することができる。

#### 【0097】実施例5

本発明の反射防止フィルムの膜構成の第1例に相当する他の実施例として、下記構成のARフィルムを作成した。

PETベース 188μm/  
ハードコート層 6μm/  
 $SiO_x$ 層 5nm/  
 $ZrO_2$ 層 18nm/  
 $SiO_2$ 層 28nm/  
 $Nb_2O_5$ 層 112nm/  
 $SiO_2$ 層 85nm/  
防汚層 5nm

【0098】上記構成における、 $ZrO_2$ 以外の部分のスパッタ条件は実施例1と同様とした。

【0099】又、 $ZrO_2$ の部分はZr金属をターゲットとして用い、やはり、デュアルマグネトロン方式のカソードにて2本のZrターゲット間に40KHzの交流を印加して、 $Ar$ :酸素ガスの体積比1:1、ガス圧0.3Paで実施した。

【0100】このように、高屈折率層の一部を $Nb_2O_5$ 以外の $ZrO_2$ で置き換えても実施例1と同等の反射率特性を得ることができる事がわかった。又、 $ZrO_2$ 層の成膜速度は同じ印加電力密度15W/平方cmと比較すると $Nb_2O_5$ 層の成膜速度の1/4であったが、 $ZrO_2$ を用いた層の厚さは $Nb_2O_5$ を用いた層の1/6以下である。そのため、図2に示されるようなフィルムスパッタ機により連続成膜をする場合のフィルム走行速度は一番厚い $Nb_2O_5$ 層の成膜速度により規定されることになり、生産性の観点からは、大きな遜色はないことがわかった。これにより、高屈折率層の薄い方の層は、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Y_2O_3$ 等の層に置き換えても本発明の利点を損なうものではないことが明らかになった。

【0101】一方、本発明は、薄い有機基体フィルムの上に形成する場合を中心に述べて来たが、有機基体がプラスチック板と総称される、厚さが例えば、300μm以上ぐらいに厚いような板の上に形成される場合においても有効である。またアクリル樹脂の透明成型品や商品名アートン(JSR株式会社製)等の基板の表面からの反射を防止する場合にも本発明の反射防止層は有効であ

る。このようなプラスチック基板上に上記と同様にして反射防止層を形成することにより、反射防止層付きプラスチック基板が得られる。

【0102】また、基板上に、Zr、Ti、Si、Cr等の金属または合金ターゲットを用いた反応性スパッタリング法により $ZrO_x$ （但し、 $x=1\sim2$ ）、 $TiO_x$ （但し、 $x=1\sim2$ ）、 $SiO_x$ （但し、 $x=1\sim2$ ）、 $SiO_xN_y$ （但し、 $x=1\sim2$ 、 $y=0.2\sim0.6$ ）及び $CrO_x$ （但し、 $x=0.2\sim1.5$ ）から選択される少なくとも一種の材料からなる酸化物質層を形成することによって有機基体との付着強度を大きく向上させることができるのは上に述べて来たARフィルムの場合と同様である。

【0103】又、かかる有機基板の上にハードコート層を形成する場合にも、硬度を上昇させた状態で反応性スパッタ法による光学層の付着強度を向上させることができる点も上記と同様である。そして本発明法により、高屈折率層の少なくとも一部を反応性スパッタ法による $Nb_2O_5$ 層とすることによりAR層形成速度が従来の $TiO_2$ を用いた場合に比べて2～3倍になることも同様である。これら、プラスチック基板を用いる場合には、図2に示したようなロールフィルム用のスパッタ機ではなく、ガラス等の剛体基板用のスパッタ機が適用されるのは言うまでも無い。

#### 【0104】実施例6、7

本実施例は、無機防湿層を形成したARフィルムに係る実施例である。

【0105】表面に5 $\mu$ 厚の有機物ハードコートを形成した188 $\mu$ 厚PET（ポリエチレンテレフタレート）ベースの上に、無機防湿層として $SiO_2$ と $Al_2O_3$ からなる層をスパッタリング法により厚さ2 $\mu$ mだけ形成した。

【0106】そして、その上に $SiO_2$ と $Nb_2O_5$ とからなる反射防止層（ $Nb_2O_5$ ：15nm/ $SiO_2$ ：28nm/ $Nb_2O_5$ ：112nm/ $SiO_2$ ：85nm）を形成し、更に防汚層を形成した。ここで、無機防湿層は、屈折率がアクリル系ハードコート層とほぼ同じ1.5～1.6程度になるように $SiO_2$ と $Al_2O_3$ の割合を調整して形成した。すなわち、SiとAlとの混合重量比を1：3.9とした合金ターゲットを用いてAr-50%酸素ガス雰囲気中の反応性スパッタを行うことにより形成したものである。

【0107】このようにして作成した無機防湿層を有する反射防止フィルム（実施例6）においては、波長450～650nmにおける視感反射率0.3%が得られた。

【0108】次に、表面に5 $\mu$ 厚の有機物ハードコートを形成した188 $\mu$ 厚PET（ポリエチレンテレフタレート）ベースの上に、無機防湿層として $SiO_2$ と $Al_2O_3$ からなる層を実施例6と同様の方法で厚さ4 $\mu$ m

だけ形成し、AR層、防汚層の形成についても実施例6と同様に形成し、それを実施例7とした。

【0109】比較用として、無機防湿層を形成しないでハードコート層の上に3nm厚の $SiO_x$ 層を形成し、その上に $SiO_2$ と $Nb_2O_5$ とからなる反射防止層（ $Nb_2O_5$ ：15nm/ $SiO_2$ ：28nm/ $Nb_2O_5$ ：112nm/ $SiO_2$ ：85nm）を形成したものを作成した（比較用サンプル）。

【0110】これらの、3種のサンプルの水分透過性を従来のガラス基板と比較するに当たり、図21に示したステンレス鋼製の容器51を準備した。この容器51は、5mm厚のステンレス鋼板を溶接により内容積として200×200×80mmのフランジを有する容器である。この容器51の中に純水52を800cc入れて、無機防湿層付きARフィルムをフランジ部51aに貼着し、容器開口部を密封した。ARフィルム53のフランジ部51aへの貼着は、耐湿性UV硬化接着剤54を用いたUV硬化シール処理により行った。

【0111】図22には、シール処理後の水分透過性を比較する時の状態を図20のC-C'線位置における断面図にて示している。ARフィルム53の上には、ステンレス製格子状支持板55を設け、更に支持板保持方向である矢印方向に力がかかるように馬蹄形ネジクランプを用いて加圧保持を行った。

【0112】これら3種のサンプル及び0.7mm厚のガラス板を用いて同様にステンレス鋼製の容器を封じたものを準備して、大気圧中、100℃にてエイジングを行った。各サンプル及びガラスについて、ステンレス鋼製の容器の初期の重量と各エイジング時間経過後の重量を精密秤量し、その重量差の変化を記録したものが図23である。100℃のエイジングにより、ステンレス容器内の圧力は上昇し、水分の透過放出が加速される。又、各サンプルやガラスは、同様の方法によりステンレス容器フランジ部の接着硬化とクランプを行っているので、重量減少速度を比較する事により各サンプルフィルム及びガラスからの水分透過率の相対的比較を行うことが可能である。

【0113】図23より、188 $\mu$ 厚PET及び（比較用サンプル）のARフィルムよりステンレス鋼製の容器を封じた場合の重量減少は、（実施例6及び実施例7）によりステンレス鋼製の容器の封じを行ったものよりも大きいことがわかる。また、実施例6及び実施例7によりステンレス鋼製の容器の封じを行ったものの水分透過放出による重量減少速度は、共に0.7mmガラス板でステンレス鋼製の容器の封じを行ったものと同等であることがわかった。すなわち、UV硬化接着を行ったステンレス容器フランジ部からの水分透過放出による重量減少は、実施例6、実施例7及び0.7mmガラス板の場合に同等に生じているが、実施例6及び実施例7自体を通しての水分放出は、0.7mm厚のガラス同様に

ほとんど観察されないことがわかった。

【0114】このことから、実施例6及び実施例7の反射防止フィルムは、反射防止性能と鉛筆硬度と防湿性能とを併せ持っていることが明らかになった。

【0115】さらに、本発明の他の例として、5 $\mu$ 厚の有機物ハードコートを形成した188 $\mu$ 厚PETの面に図24に示したイオン化2元蒸着法により、無機防湿層としてSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる層を4 $\mu$ m厚形成することも可能である。すなわち、図24の中でSiO<sub>2</sub>原料を入れた坩堝61とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料を入れた坩堝62をそれぞれの坩堝61、62に対して装備された電子銃63、64により電子ビームを制御してSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれぞれの坩堝加熱温度を制御し、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量組成比が1:3.4となるような膜がクーリングドラム65上を走行するフィルム66上に蒸着形成できるようにした。

【0116】この重量比により、屈折率1.55のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合膜が形成出来た。このとき、SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着するための電子銃63、64としては、30kVの加速電圧を用いた。なお、酸素との結合を十分促進するため酸素ガス噴出しパイプ67、68を坩堝近傍に配置する構成とした。また、そのとき抵抗69a及び直流電源69bが接続された白金製の正電位イオン化リング69に+250Vの電圧を印加することにより、坩堝61、62より蒸発して来るSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に正の電荷を与えイオン化することができた。また、正電位イオン化リング69に付着するSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は通電過熱により蒸発させ堆積を避けてプロセスを進行させることができる。さらにまた、イオンプレーティング法のいくつかの種類として報告されているHCD方式(HollowCathode Discharge)や、URT-IP法(J.Vac.Soc.Jpn. Vol.44, No.4, 2001 418~427, 435~439)を適用することも可能である。

【0117】さらにまた、反射防止層としてのSiO<sub>2</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とからなる反射防止層(SiO<sub>x</sub>:3nm/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:15nm/SiO<sub>2</sub>:28nm/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:12nm/SiO<sub>2</sub>:85nm)は、低反射率特性と成膜速度の両立という観点から特に優れた構成であるが、本発明はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の一部を又は全部を他の高屈折率材料で置き換えた膜構成を排除するものではない。すなわち、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の薄い層をTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、更にはITOとMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の混合酸化物からなる高屈折率酸化物で置き換えても、反射防止フィルムとしての性能と防湿フィルムとしての性能を併せ持つフィルムを実現することは可能である。

【0118】さらにまた、上記の実施例においてはPETベースの片面にハードコート層、無機防湿層、反射防止層等全てを設けた例を示したが、ハードコート層、例

えばポリメチルメタクリレート(PMMA)、シリコンアクリレート等の紫外線硬化処理を含むアクリレート系材料は、表面平滑性においても優れており表面突起が極めて少ないことから、その上に無機酸化物層のSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合層を形成する時に無機酸化物層の緻密な成長を可能とするため、バリア性能においても優れている。しかしながら、AR層を形成する面とは反対側の面に無機防湿層を形成する場合に用いる下地としてのハードコート層は、ディスプレイとしての表面側には無いいため、3Hを越えるような硬度の高い層でなくても良い。すなわち、表面平滑性があれば鉛筆硬度自体は必要ではないため、アクリレート成分を少なくして平滑性重視の観点からシリコン系の平滑材料成分を多くしたハードコート層としても良い。反射防止AR層と無機防湿層をベースフィルムの同じ面に形成する方が鉛筆硬度も高く実現できるが、無機防湿層を反射防止層と反対側の面に形成することによっても、3~4Hの鉛筆硬度と防湿性能を併せ持った本発明のARフィルムを実現できるものである。

【0119】さらにまた、無機防湿層の材料としては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外にSiO<sub>x</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>等のスパッタ膜、または蒸着膜を用いることが可能である。

【0120】

【発明の効果】上記したように、請求項1の発明によれば、透明高屈折率酸化物層としてNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を用いることにより、無色高透明でかつ安価な反射防止フィルムを提供することができる。

【0121】また、請求項2の発明によれば、ハードコート層を形成したベース上にハードコート層との付着性に優れた酸化物層を成膜することにより、無色高透明でかつ硬度及び付着強度に優れた信頼性の高い反射防止フィルムを安価に提供することができる。

【0122】また、請求項3の発明によれば、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる透明高屈折率酸化物層と、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSnO<sub>2</sub>から選択される少なくとも一種の金属酸化物からなる膜が積層された透明高屈折率酸化物層とを有することにより、帯電防止効果を有する無色高透明な反射防止フィルムを安価に提供することができる。

【0123】また、請求項4及び5の発明によれば、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる透明高屈折率酸化物層と、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSnO<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物成分に、Si、Mg、Al、Zn、Ti及びNbから選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物成分が添加されてなる透明高屈折率酸化物層とを有することにより、帯電防止効果を有する無色高透明な反射防止フィルムを安価に提供することができる。

【0124】また、請求項6の発明によれば、Nb<sub>2</sub>O

を用いる高屈折率層以外の部分の高屈折率層に関して材料選択の自由度を増した状態で、付着強度が高く、スパッタ成膜速度が速いAR（反射防止）膜構成を提供することができる。

【0125】また、請求項7の発明によれば、本発明を厚さ300 $\mu$ m以上のプラスチック基板、またはハードコート層を表面に形成したプラスチック基板等の基板に対して適用しても無色透明で、かつ安価な反射防止層付きプラスチック基板が得られる。

【0126】一方、請求項8乃至請求項13の発明によれば、有機材料からなる基体を用いた反射防止フィルムにおいて、良好な防湿性、ガスバリア性を付与することができ、ガラス基板の併用が不要となる。また、光学特性を損なうこともない。その結果、ディスプレイの薄型化、軽量化を実現することが可能である。さらに、請求項14の発明によれば、上記に加えて請求項1の発明の利点も付与される。

【0127】さらに、請求項15及び請求項16の発明によれば、プラスチック基板、またはハードコート層を表面に形成したプラスチック基板等の有機材料からなる基体に適用することで、光学特性に優れ、良好な防湿性やガスバリア性を有し、かつ安価な反射防止層付きプラスチック基板が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した反射防止フィルムの積層構成の一例を示す断面図である。

【図2】反射防止フィルムの各酸化物層を連続的に成膜するスパッタ装置を模式的に示す図である。

【図3】反射防止フィルムのベースと付着強度を評価するための付着強度試験装置を模式的に示す図である。

【図4】図3中のヘッド部の形状を示す平面図である。

【図5】各種酸化物膜の分光透過率特性を示す図である。

【図6】各種酸化物膜の分光透過率特性を示す図である。

【図7】各種酸化物膜の分光透過率特性を示す図である。

【図8】有機ELディスプレイの一構成例を示す概略斜視図である。

【図9】有機ELディスプレイの一構成例を示す概略断面図である。

10

20

30

\*

\*【図10】上面発光型の有機ELディスプレイにおいてARフィルムを貼り付けたガラス基板による封止状態を示す概略断面図である。

【図11】上面発光型の有機ELディスプレイにおいて無機防湿層付きARフィルムによる封止状態を示す概略断面図である。

【図12】無機防湿層付きARフィルムの構成例を示す概略断面図である。

【図13】有機ベース基板を用いた有機ELディスプレイの作製工程を示すものであり、透明電極形成工程を示す概略斜視図である。

【図14】有機発光素子パターンの形成工程を示す概略斜視図である。

【図15】光反射材料電極層の形成工程を示す概略斜視図である。

【図16】封止膜による封止状態を示す概略断面図である。

【図17】実施例1の分光透過率特性を従来例と比較して示す図である。

【図18】実施例1の分光反射率特性を従来例と比較して示す図である。

【図19】実施例3の分光透過率特性を従来例と比較して示す図である。

【図20】実施例3の分光反射率特性を従来例と比較して示す図である。

【図21】水分透過性の評価に用いたステンレス製容器の概略斜視図である。

【図22】ステンレス製容器のARフィルムによる密封状態を示す概略断面図である。

【図23】水分透過性の評価結果を示す特性図である。

【図24】イオン化2元蒸着法による成膜装置の一例を示す模式図である。

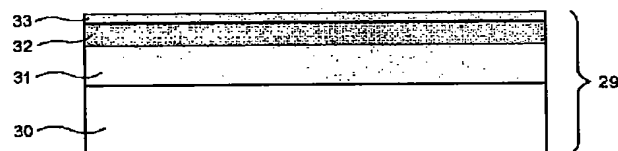
【符号の説明】

1 ベース、3 ハードコート層、5 第1スパッタ層、7 第1透明高屈折率酸化物層、9 第1透明低屈折率酸化物層、11 第2透明高屈折率酸化物層、13 第2透明低屈折率酸化物層、15 防汚層、21 TFTガラス素子基板、22 有機発光層パターン、23 透明電極パターン、29 無機防湿層付き反射防止フィルム、30 有機ベース基板、31 無機防湿層、32 反射防止層、33 防汚層

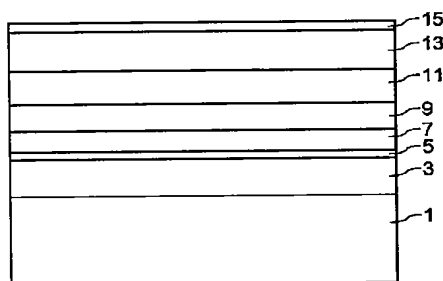
【図4】



【図12】

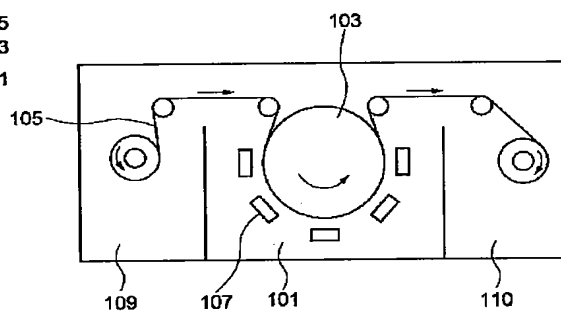


【図1】

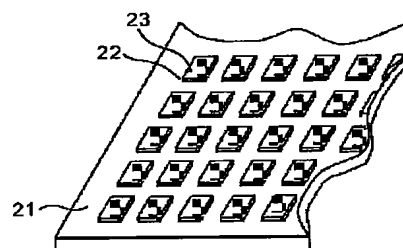


- 1: ベース  
 3: ハードコート層  
 5: 第1スパッタ層  
 7: 第1透明高屈折率酸化物層  
 9: 第1透明低屈折率酸化物層  
 11: 第2透明高屈折率酸化物層  
 13: 第2透明低屈折率酸化物層  
 15: 防汚層

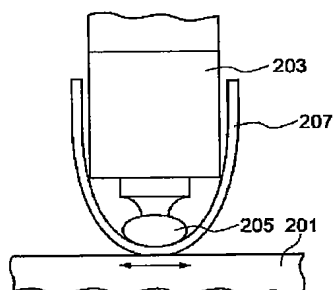
【図2】



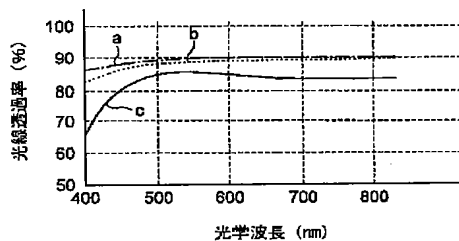
【図8】



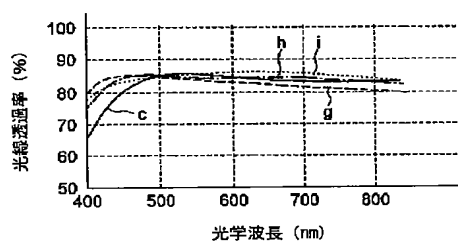
【図3】



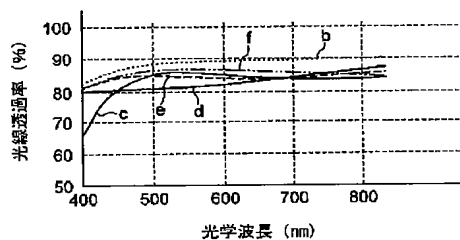
【図5】



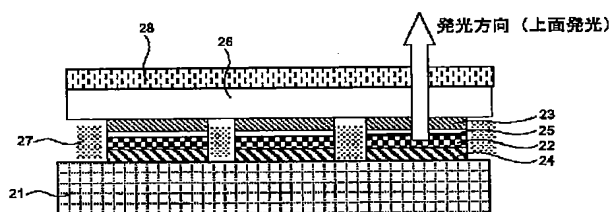
【図7】



【図6】

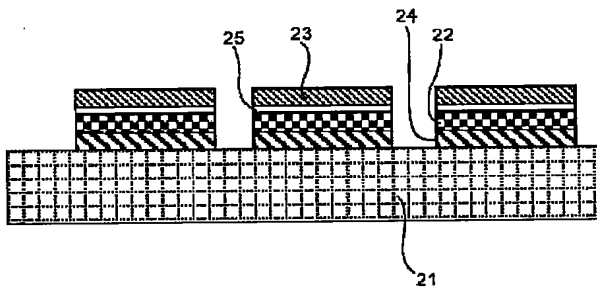


【図10】

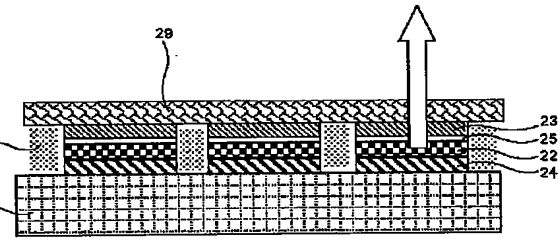




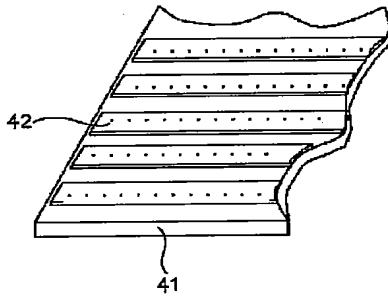
【図9】



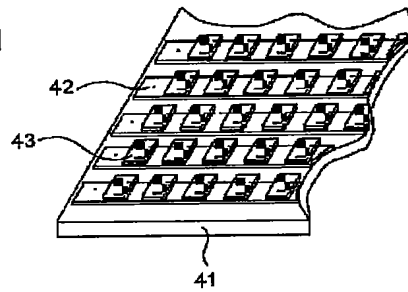
【図11】



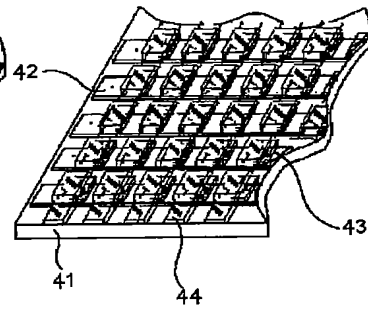
【図13】



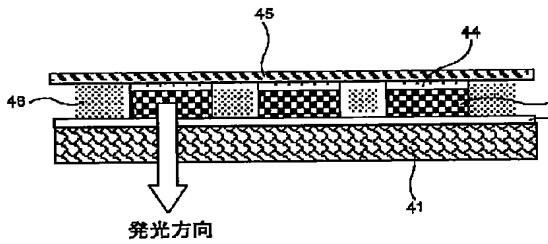
【図14】



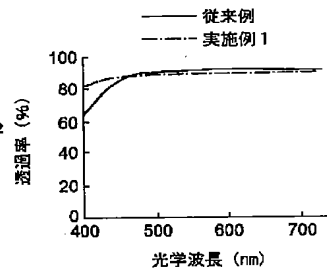
【図15】



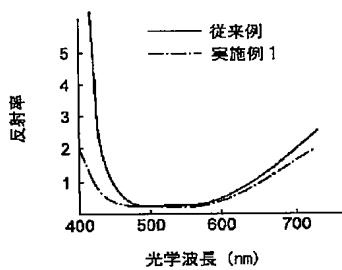
【図16】



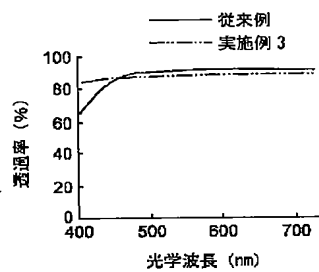
【図17】



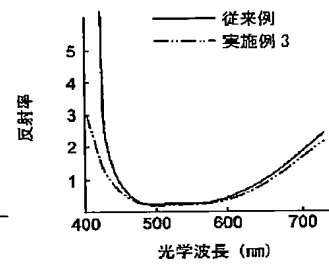
【図18】



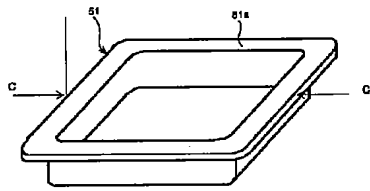
【図19】



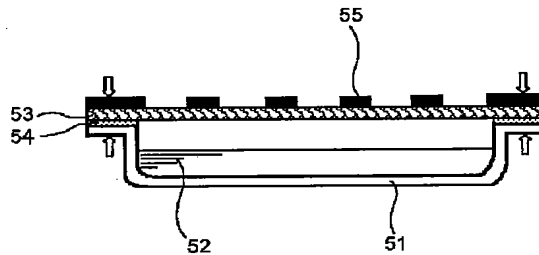
【図20】



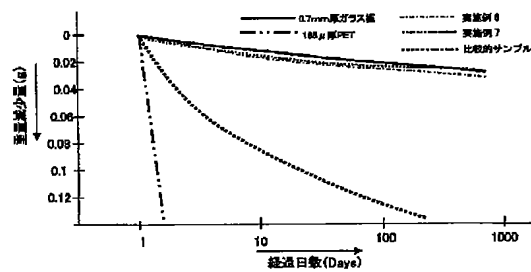
【図21】



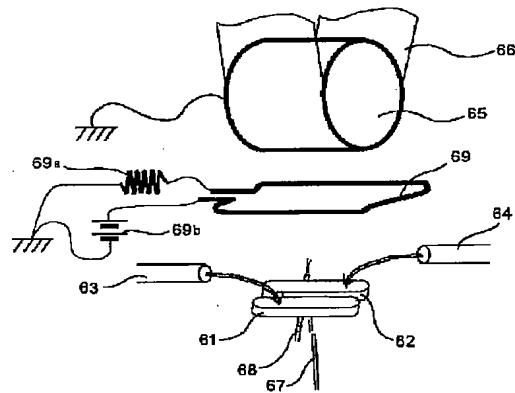
【図22】



【図23】



【図24】



フロントページの続き

(72)発明者 石崎 晴朗  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 香川 正毅  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 李 成吉  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 渡辺 隆  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA15 CC03 DD04 EE00  
4F100 AA12C AA12E AA17C AA17D  
AA17E AA20C AA21C AA21D  
AA21E AA22C AA25D AA27C  
AA27E AA28D AA33D AK42A  
AR00B AT00A BA03 BA04  
BA05 BA07 BA10A BA10C  
BA10D BA10E EH66C GB41  
JK12B JN01C JN01D JN06  
JN18C JN18D  
4K029 AA11 AA24 BA41 BA43 BA44  
BA45 BA46 BA47 BA48 BA58  
BB02 BC08 BD00 CA05 FA07